

# 高性能Si-Ti-C-O系無機長繊維の開発とセラミックス複合材料への応用

著者	澁谷 昌樹
号	1767
発行年	1997
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10574">http://hdl.handle.net/10097/10574</a>

氏 名	し ぶ や ま さ き 澁 谷 昌 樹
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成9年6月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭和58年3月 東北大学大学院工学研究化応用化学専攻前期課程 修了
学 位 論 文 題 目	高性能Si-Ti-C-O系無機長繊維の開発と セラミック複合材料への応用
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 島田 昌彦

## 論 文 内 容 要 旨

省資源・省エネルギー、あるいはCO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>の大幅削減等の地球環境保全問題を解決していくためには、超高温に耐え、かつ高比強度、高比剛性を併せ持つ構造材料を開発し、高速輸送や高効率発電を実現することが不可欠である。そのため、長年にわたり使用されてきた金属材料に替わって、セラミック材料の研究開発が広範囲に行われるようになったことは、必然的な流れであるとも言える。代表的な単体セラミック材料として、アルミナ、ジルコニア、ムライト等の酸化物系、あるいは炭化ケイ素、窒化ケイ素（サイアロンを含む）等の非酸化物系のものが挙げられ、これらの多くは、耐熱性、耐酸化性、耐蝕性に優れ、また、高い比強度、比剛性、硬度を示す。しかし、セラミック材料を実用化していくためには、この材料の最大の難点である、わずかの損傷や熱衝撃で敏感に影響を受ける脆さ、すなわち破壊靱性値の低さを解決しなくてはならない。そのため、信頼性の高い材料を得ることを目的に、近年、無機長繊維を強化材料とするセラミック複合材料（Ceramic Matrix Composites, CMC）の研究開発が活発に行われるようになってきた。

筆者は、宇宙航空分野や高熱効率、省エネルギーを目指す一般産業分野において、その使用が期待される高性能、高機能CMCの要となる無機長繊維として、ポリチタノカルボシラン（PTC）とよばれる有機金属橋かけ重合体を前駆体とするSi-Ti-C-O系繊維およびこの繊維を使用したセラミック材料の研究開発を手掛けてきた。本論文は、著者が開発した、酸素含有率を低減し、耐熱性を向上させたSi-Ti-C-O系繊維と、このSi-Ti-C-O系繊維を使用して著者が開発した新規なセラミック材料の研究内容をまとめたものであり、以下の6章で構成されている。

## 第1章 序論

本章ではまず、本研究の背景、意義について述べた。

また、これまでに複合材料用に開発され一部実用化されているアルミナ繊維、炭素繊維、あるいはボロン繊維や炭化ケイ素繊維（化学気相蒸着（CVD）法によるもの）が次世代のCMCに用いられるためには不足している点を挙げ、これらの欠点を補うために、有機ケイ素ポリマーを前駆物質とするセラミック繊維が開発された経緯についても述べた。

## 第2章 高耐熱性Si-Ti-C-O系繊維の開発とその特性

本章では、まず、Si-Ti-C-O系繊維中の酸素含有率を低減し、高耐熱性Si-Ti-C-O系繊維を開発するために行った製造諸条件の検討を、特に前駆体であるPTCの改良を中心に述べた。次いで、開発されたSi-Ti-C-O系繊維の耐熱・耐酸化性を従来のSi-Ti-C-O系繊維のそれと比較することにより、1300℃以上の耐熱性では酸素の低減が、空气中、1000℃での耐酸化性では前駆体の組成、構造の改良が寄与していることを明らかにした。

第3章 高性能Si-Ti-C-O系繊維を用いたセラミック複合材料の開発 本章では、Si-Ti-C-O系繊維の三次元織物に、PTCの溶液を含浸・焼成して得られるCMCについて述べた。このCMCにおいて、従来の炭素を界面制御層として用いる方法の場合、CMCの耐酸化性に難があることを示した。

また、著者は、前章で述べた酸素含有率を低減したSi-Ti-C-O系繊維を、一酸化炭素中、1350℃で熱処理することにより、酸化物リッチな層と炭素リッチな層の2層表面を持つSi-Ti-C-O系繊維が得られることを見出し、この表面が繊維-マトリックス間の界面制御層として機能することを明らかにした。この2層表面を持つSi-Ti-C-O系繊維を使用して製作したCMCは、高強度、高靱性を示し、また、空气中1200℃、100時間の熱処理後でも、熱処理前の曲げ強さの80%の強さを保持することを明らかにした。

## 第4章 Si-Ti-C-O系繊維集合体セラミックスの特性

前章で述べたポリマー含浸焼成法によるCMCにおいても、空气中1400℃以上での連続使用という苛酷な要求に対しては耐酸化性が不十分であり、この要求を満足する材料の開発ためには、これまでの繊維（プリフォーム）+マトリックスの充填という方法での製造では限界があると思われる。耐熱・耐酸化性を飛躍的に向上させ、しかも高靱性を示す材料を開発するため、著者は、新しい設計概念に基づき、Si-Ti-C-O系繊維のみを1800℃以上の高温でホットプレスすることにより、Si-Ti-C-O系繊維集合体セラミックス（登録商標：チラノヘックス）を開発した（図1

(1) )。

本章では、 $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維がホットプレスを行う温度（アルゴンガス雰囲気中 $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$ ）でも繊維形状を維持していることを示し、このセラミックスの製造について述べた。この材料中では、 $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維は六角柱状に変形し、最密充填構造となることを示し、また、このセラミックスは脆性的な破壊をしないで、単体セラミックスに比べ大きな破壊エネルギーを持つことを明らかにした。 $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維集合体セラミックスの熱間曲げ強さは使用される $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維の酸素含有率に影響を受け、酸素含有率の低い $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維を用いた場合に高強度を示すことを明らかにした。

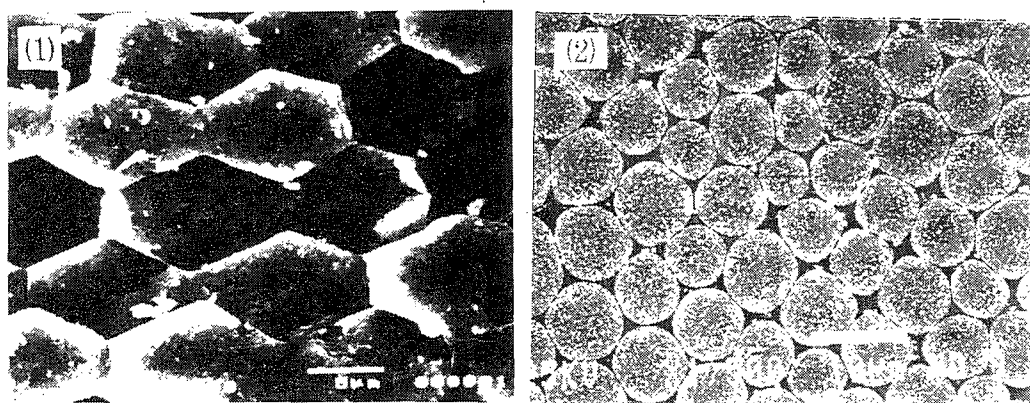


図1 繊維集合体セラミックスの断面 シリカ含有率 (1) 0%, (2) 5%

## 第5章 シリカ含有 $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維集合体セラミックスの特性および微細構造

本章では、少量のシリカを繊維間介在物とすることにより、 $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維の熱分解を抑制した改良型の $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維集合体セラミックス（図1(2)）の特性および微細構造を調べた結果について述べた。シリカ含有率5体積%のこの材料は、空气中 $1500^\circ\text{C}$ まで曲げ強さを保持し、空气中、 $1500^\circ\text{C}$ で1000時間熱処理後でも強度低下を起こさないことを明らかにした。また、シリカ含有 $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維集合体セラミックスの繊維間および繊維-介在物（シリカ）間には炭素からなる界面層が存在し、この層が破壊の伝播を阻害するため、この材料が高靱性を示すことを明らかにした。

## 第6章 総括

本章では、有機金属橋かけ重合体を前駆体とする、高性能 $\text{Si-Ti-C-O}$ 系繊維の構造と耐熱・耐酸化性等の諸特性、繊維のCMCへの適合性、また、この繊維を用いて開発した新しいタイプのセラミック材料の特性、構造について調べた結果を総括し、さらに、これらの材料の実用化のための諸条件、改良等について指摘した。

## 審査結果の要旨

有機-無機変換により作製されるSi-Ti-C-O系長繊維は、高温かつ酸化性雰囲気中で使用可能な高強度材料として注目を集めている。本論文は、有機高分子前駆体の合成ならびに無機化プロセスの制御により低酸素含有量の高性能 Si-Ti-C-O 系長繊維を作製し、これを用いて新しい3次元繊維集合体セラミックスを開発した研究成果をとりまとめたもので、全編6章より成る。

第1章は序論である。

第2章では、前駆体であるポリチタノカルボシランを重合する際の触媒添加量ならびに反応温度を調節することによりSi-Ti-C-O系長繊維中の酸素含有量を12 wt.%まで低減することができ、その結果1300℃以上の高温における繊維の耐熱性が飛躍的に向上したことを述べている。

第3章では、前章で得られた高性能Si-Ti-C-O系長繊維をCOガス中で熱処理すると酸化物リッチ層と炭素リッチ層からなる2層表面が形成されることを見いだした。この2層表面が繊維とマトリックスの間の界面制御層として機能するため、繊維の3次元織物にポリチタノカルボシラン溶液を含浸・焼成して作製される複合材料が極めて高強度・高靱性を示すことを明らかにした。

第4章では、Si-Ti-C-O系長繊維のみを1800–2000℃の高温でArガス中ホットプレスすることにより3次元繊維集合体セラミックスを作製した。この新しいセラミックスは、六角柱状に変形したSi-Ti-C-O系長繊維の最密充填構造を有し、脆性破壊を示さず、空気中1400℃まで強度低下を起こさないことを見いだした。

第5章では、少量のシリカを繊維間介在物として添加することにより高温におけるSi-Ti-C-O系長繊維の熱分解を抑制した改良型繊維集合体セラミックスを作製し、シリカ含有率5 vol.%の場合、空気中1500℃まで曲げ強さを維持し、1000時間保持後でも強度低下を起こさないことを確認している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、酸素含有量の低減によりSi-Ti-C-O系長繊維の高強度化をはかり、さらに繊維とマトリックスの間の界面制御を有効に行い、1500℃以上の高温かつ酸化性雰囲気中で使用可能なセラミックス複合材料を作製したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。